

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. Ульянова-Ленина»**

На правах рукописи

ШКАЛИКОВ Николай Викторович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И ИХ КОМПОНЕНТ
МЕТОДОМ ЯМР**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Казань 2010

Работа выполнена на кафедре физики молекулярных систем
Казанского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Скирда Владимир Дмитриевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **Калабин Геннадий Александрович**

доктор физико-математических наук,
профессор **Тагиров Мурат Салихович**

Ведущая организация: физический факультет, Санкт-Петербургский
государственный университет

Защита состоится «25» марта 2010 года в «14» часов «30» минут на заседании
диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете
им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского
Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул.
Кремлевская, 18, Ученому секретарю диссертационного Совета.

Автореферат разослан « » февраля 2010 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Еремин М.В.

Актуальность проблемы: В течение многих лет применение метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) к исследованиям таких сложных молекулярных систем, как нефти, фокусируется [1], как правило, на анализе жидкофазной компоненты сигнала ЯМР нефти и не охватывает область малых (порядка 10 мкс) времен спин-спиновой релаксации, характерных для твердых тел. Однако, по мере смещения фокуса интересов в сторону исследования свойств тяжелой нефти и природных битумов, ситуация в части уже зарекомендовавших себя подходов и возможностей метода ЯМР становится все более сложной. В частности, для этих объектов уже не наблюдается так явно, как для легких нефтей, корреляция между вязкостью нефти и временами ядерной магнитной релаксации, и применение методов ЯМР высокого разрешения (ЯМР ВР) становится все более проблематичным. В этой связи представляется возможным допустить, что возникающие проблемы обусловлены не только усложнением исследуемой системы как таковой, но и неполнотой анализа сигнала ЯМР в области малых времен релаксации. Причем, последнее вызвано не только ограничениями со стороны аппаратуры, но и недостаточным, на наш взгляд, вниманием исследователей к анализу сигнала поперечной релаксации в микросекундном диапазоне.

Многие, и, в том числе, реологические, характеристики нефти связывают с их химическим составом. Причем, в большинстве случаев основное внимание уделяется асфальтенам, отличающимся способностью [2-4] к надмолекулярной организации. Несмотря на обширную литературу, посвященную исследованиям структуры асфальтенов и их способности к агрегированию, вопросы, касающиеся характеристики асфальтенов и методов их выделения из нефти, представляются весьма не простыми. Однозначно понятно только то, что для асфальтенов характерен чрезвычайно богатый набор химических и надмолекулярных структур. Как правило, асфальтены выделяют из осадка, формирующегося в растворах нефти. В качестве растворителя рекомендовано [5] использовать н-гептан, однако на практике могут применяться не только н-гептан, но и н-гексан, н-пентан, или их смеси (петролейные эфиры). При этом известно [6], что в ряду н-алканов – н-пентан, н-гексан и н-гептан, наилучшим качеством растворения асфальтенов обладает н-гептан. В связи с гипотезой о доминирующем влиянии асфальтеновых фракций на свойства тяжелой нефти и вытекающей отсюда необходимостью их исследования, в научном сообществе до сих пор остается актуальным вопрос стандартизации методики выделения асфальтенов из нефти. В частности, этот вопрос активно обсуждался на 10-ой международной конференции “Petroleum Phase Behavior and Fouling” (Рио-де-Жанейро, 2009). Очевидно, что решение этой проблемы предполагает проведение детальных исследований и сравнительного анализа характеристик асфальтенов, полученных разными способами.

Целью данной диссертационной работы является экспериментальное исследование ряда образцов тяжелой нефти и их компонент (масла, смолы, асфальтены) методом ЯМР, основываясь, в том числе, на анализе сигнала ^1H ЯМР в микросекундном диапазоне времен поперечной релаксации.

Основные задачи диссертации состоят в следующем:

1. Поиск наиболее значимых для исследования свойств тяжелой нефти параметров сигнала ЯМР;

2. Экспериментальное исследование методом ЯМР образцов тяжелой нефти и продуктов их разделения на составляющие (прежде всего асфальтены, смолы и парафины) в условиях варьирования температуры в широком диапазоне;
3. Экспериментальное исследование свойств асфальтенов и их фракций, получаемых путем осаждения из систем нефть/растворитель в условиях варьирования молекулярной массы n-алканового растворителя.

Научная новизна работы:

1. На примере исследования широкого набора образцов нефти установлен факт наличия в сигнале ^1H ЯМР компоненты с временем поперечной релаксации, характерным для твердотельных образований. Установлено, что эта часть сигнала может служить характерным признаком наличия в нефти асфальтенов и/или смол в стеклообразном состоянии, и/или парафинов в кристаллической фазе.
2. Показано, что для каждой из указанных фракций нефти характерен свой температурный диапазон существования твердотельной компоненты в сигнале ЯМР, что дает возможность из анализа температурной зависимости доли P_s получить количественную информацию о содержании в нефти асфальтенов, смол и парафинов.
3. Установлено, что массовая доля, а также фрагментарный состав асфальтенов и их фракций, зависят как от состава нефти, так и от способа их получения – осаждение в системе n-алкан/нефть или осаждение в результате последовательной промывки в ряду n-алканов.
4. На базе полученных экспериментальных данных сделан вывод, согласно которому процесс осаждения асфальтенов из нефти не подчиняется принципу аддитивности и контролируется не только растворяющей способностью растворителя по отношению к молекулярным компонентам исходной нефти, но и, прежде всего, растворяющей способностью растворителя по отношению к надмолекулярным образованиям асфальтенов, формирующимся непосредственно в системе n-алкан/нефть.

Практическая значимость:

1. Для задач характеристики свойств и состава тяжелых нефтей методом ЯМР продемонстрирована высокая информативность релаксационных характеристик, извлекаемых из анализа сигнала в микросекундном диапазоне времен релаксации. Установлено наличие корреляции между долей P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР и “нулевой” вязкостью η_0 (динамическая вязкость, приведенная к нулевой скорости смещения) для всех исследованных образцов тяжелой нефти. На основе результатов анализа сигнала ЯМР в области малых времен релаксации предложен более простой, по сравнению с существующими, способ определения в нефтях количества парафинов и асфальтенов (“Способ определения содержания парафинов и асфальтенов в нефти”, патент №2333476).
2. На основе результатов исследования температурных зависимостей доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР для образцов исходной нефти и выделенных из них асфальтенов, смол и масел разработана методика определения состава нефти. Показано, что одним из оптимальных способов анализа температурных зависимостей доли P_s является их представление в виде суперпозиции функций Ферми. Поданы две

заявки на изобретения: “Способ определения содержания жидкофазных и твердотельных компонент в смеси углеводородов” (заявка №2008148990, положительное решение о выдаче патента от 26.10.2009) и “Способ определения молекулярно-массового распределения парафинов в смеси углеводородов с помощью метода ядерного магнитного резонанса” (заявка №2009144083).

3. На основе сравнительного анализа спектров ^1H ЯМР 1 %-ных растворов в CCl_4 н-гептан-нерастворимых асфальтенов, выделенных из трех образцов нефти, существенно различающихся между собой по содержанию асфальтенов, смол и парафинов, показано существование взаимосвязи между фрагментарным составом выделяемых асфальтенов и структурно-групповым составом исходной нефти.

4. Экспериментально установленный факт невыполнения в системах н-алкан/нефть принципа аддитивности в механизме разделения компонент нефти на растворимую и нерастворимую части позволяет утверждать, что процесс выделения асфальтенового осадка включает в себя такой важный фактор, как формирование нерастворимых надмолекулярных образований асфальтенов непосредственно в системе растворитель/нефть и, следовательно, специфичных только для нее. Это обстоятельство имеет важное значение для выработки рекомендаций по стандартизации процедуры получения асфальтенов из нефти.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем” (Яльчик, 2006, 2007, 2009), на Международной научной молодежной школе “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений” (Казань, 2006, 2007), на 4-ой Зимней молодежной школе-конференции “Магнитный резонанс и его приложения” (Санкт-Петербург, 2007), на ежегодных итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (2007-2009) и на семинарах кафедры физики молекулярных систем Казанского государственного университета.

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликовано 11 работ (2 статьи в центральной печати, 3 – в электронных журналах, 6 – во всероссийских сборниках статей и в трудах научных конференций). Две статьи приняты к публикации в центральной печати. По результатам диссертационного исследования получен один патент и поданы две заявки на изобретения, по одной из которых получено положительное решение о выдаче патента.

Личный вклад автора. Диссертационная работа выполнялась во время учебы автора в аспирантуре Казанского государственного университета имени В.И. Ульянова-Ленина. Полученный экспериментальный материал и его анализ являются результатом деятельности диссертанта. Автор принимал непосредственное участие в формировании идей, планировании и проведении соответствующих экспериментов, обсуждении и обработке экспериментальных данных, написании статей, а также подготовке и представлении докладов на конференциях. Формулировка основных выводов и научных положений проводилась совместно с научным руководителем – д.ф.-м.н. проф. Скирдой В.Д.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 105 наименований. Работа содержит 182 страницы, 18 таблиц и 65 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «Введении» обосновывается актуальность темы и цель диссертации. В форме аннотированного изложения глав диссертационной работы приводятся ее основные результаты, формулируются положения, составляющие научную и практическую значимость проведенных исследований.

Первая глава посвящена обзору литературных данных об особенностях свойств и состава природной нефти и ее надмолекулярной организации. В ней изложена информация, необходимая для понимания остальных глав. Описано современное состояние основных исследований по теме диссертации. Приводятся данные о способности молекул асфальтенов и смол к самоорганизации в растворах. Представлены результаты предшествующих исследований асфальтенов в блоке. Описаны общепринятые модели асфальтеновых агрегатов. Показана имеющаяся в литературе неоднозначность в определении асфальтенов, а также неопределенность способа их выделения из нефти. Проводится анализ литературных данных об особенностях осаждения асфальтенов из растворов нефти в *n*-алканах. Представлены возможности исследования надмолекулярной организации асфальтенов в растворе с помощью метода ^1H ЯМР. Показано, что при исследовании свойств асфальтенов имеет смысл учитывать сигнал ЯМР с временами T_2 поперечной релаксации порядка 10 мкс. Описана проблема регистрации и анализа сигнала ЯМР в микросекундном диапазоне времен поперечной релаксации.

Вторая глава содержит изложение основ метода ЯМР и его классических подходов к исследованию твердых тел. Обсуждена одна из наиболее широко применяемых импульсных последовательностей Solid-Echo. Представлена оригинальная методика обработки сигналов твердотельного эхо с помощью двух-параметрической функции. Представлен оригинальный подход к анализу температурной зависимости доли твердотельной компоненты в сигнале ЯМР с помощью суперпозиции функций Ферми. Детально описана процедура разделения нефти на составляющие различных углеводородных групп. Приведены основные характеристики исследованных образцов и методики их приготовления.

Объекты исследования. На этапе поиска наиболее значимых для исследования свойств тяжелой нефти параметров сигнала ^1H ЯМР в микросекундном диапазоне времен поперечной релаксации использовался набор образцов нефти с месторождений Татарстана и Вьетнама. Большинство из исследованных образцов нефти характеризуются плотностью $\rho > 920 \text{ кг/м}^3$ (см. табл. 1) и, следовательно, относятся к классу тяжелой нефти.

Плотность ρ образцов нефти измерялась при температуре 293 К при помощи пикнометра с известным объемом (5 мл). Значение “нулевой” вязкости η_0 определялось путем аппроксимации значения динамической вязкости, зарегистрированных при разных значениях скорости сдвига, на нулевое значение скорости сдвига. В результате “нулевая” вязкость η_0 является макроскопической характеристикой взаимодействия между молекулами нефти в статическом состоянии, т.е. без нарушения структуры нефти.

Таблица 1. Плотность ρ и “нулевая” вязкость η_0 ряда исследованных образцов нефти

Образец нефти	ρ , кг/м ³ (при T=293°K)	η_0 , Па·с (при T=303°K)
скважина 136 (Вьетнам)	898.6	>3
скважина 3509 (Татарстан)	904.9	0.105
скважина 3195 (Татарстан)	919.9	0.149
скважина 3196 (Татарстан)	921.9	0.135
скважина 3205 (Татарстан)	923.1	0.108
Safonov oil (Вьетнам)	923.8	10*
скважина 3473 (Татарстан)	926.0	0.359
скважина 3609(Татарстан)	928.4	0.188
скважина 435 (Татарстан)	931.7	0.103
скважина 4612 (Татарстан)	937.6	0.278
скважина 4290 (Татарстан)	939.6	0.343
скважина 69 (Татарстан)	966.4	1.39

В качестве исходных объектов для детального исследования были выбраны три нефти с заведомо различающимися физико-химическими характеристиками (см. табл. 2): нефть А – нефть Дачного месторождения; нефть Б – битум Мордово-Кармальского месторождения; нефть В – нефть Мамуринского месторождения. Методика разделения образцов нефти на фракции по углеводородным группам основывалась на ускоренном хроматографическом методе [7] и, в общем, аналогична методике разделения нефти на составляющие по углеводородным группам SARA [8]. Данная методика позволяет выделить из нефти следующие фракции: масла, бензольные и спиртобензольные смолы, а также асфальтены, которые являлись основными исследуемыми в данной работе фракциями нефти.

Таблица 2. Основные физико-химические характеристики, компонентный (фракционный) состав и содержание некоторых микроэлементов для образцов нефти А, Б и В

Наименование характеристики		Нефть А	Нефть Б	Нефть В
Плотность ρ (при 293 К), кг/м ³		939.3	960.9	910.0
“Нулевая” вязкость η_0 (при 303 К), Па·с		0.109	0.373	0.71
Температура застывания $T_{заст}$, К		253.5	239.0	295.0
Содержание ванадия, %		0.041	0.03	0.00002
Содержание никеля, %		0.0041	0.0023	0.00021
Компонентный состав	Бензиновые фракции, %	18.8	10.1	21.2
	Масла, %	55.7	52.1	60.2
	Смолы бензольные, %	16.4	25.0	13.7
	Смолы спиртобензольные, %	2.0	8.0	3.6
	Асфальтены, %	7.1	4.8	1.4

Следует подчеркнуть, что нефти А, Б и В представляют некоторый набор представительских образцов нефти, принадлежащих к разным классам по структурно-групповому составу. Так, нефть А среди выбранных образцов нефти обладает самым высоким содержанием асфальтенов, нефть Б – бензольных и спиртобензольных смол, нефть В – бензиновых фракций и масел. В дополнении к этому, с помощью методики ГОСТ 11851-85 “Нефть. Метод определения парафина.” было установлено, что нефть В характеризуется самым высоким содержанием парафинов в ряду выбранных образцов нефти.

Для исследования свойств асфальтенов, выделяемых путем осаждения в системах н-алкан/нефть, были выбраны три охарактеризованные нефти – нефть А, нефть Б и нефть В. Выделение асфальтенов из нефти производилось при температуре 293 К с помощью методики прямого осаждения путем предварительного растворения нефти в н-алкановом растворителе марки ч.д.а. – н-пентан, н-гексан или н-гептан. С целью получения дополнительной информации об особенностях процесса выделения асфальтенов исследовались фракции асфальтенов, для получения которых применялся достаточно известный в аналитической химии подход – дробное растворение. Согласно одной из используемых методик дробного растворения – методика “прямого” дробного растворения, н-пентан-нерастворимые асфальтены, полученные методикой прямого осаждения, последовательно промывались в н-гексане и н-гептане. В методике “обратного” дробного растворения в качестве исходных образцов использовались полученные с помощью методики прямого осаждения н-гептан-нерастворимые асфальтены, которые последовательно промывались в н-гексане и н-пентане. Таким образом, на этапах методики “прямого” дробного растворения молекулярная масса растворителя последовательно увеличивалась, а на этапах методики “обратного” дробного растворения – уменьшалась.

Методы исследования. В качестве основной экспериментальной методики в работе использовалась импульсная последовательность Solid-Echo (90°_x - τ - 90°_y - τ -регистрация эхо-сигнала) [9, 10], которая позволяла регистрировать сигнал твердотельного эхо и определять релаксационные характеристики твердотельной компоненты в сигнале ЯМР. Для исследования процессов ЯМР релаксации в исходных нефтях и их фракциях в широком температурном диапазоне использовалась аппаратура импульсного ЯМР, характеризующаяся резонансной частотой $\omega_0/2\pi = 19.08$ МГц на ядрах ^1H , длительностью 90-градусного радиочастотного импульса 2.5 мкс, временем парализации $\tau_p = 13$ мкс приемного тракта и неоднородностью магнитного поля не более 0.01 Гс/см.

Обработка сигналов твердотельного эхо основывалась на их представлении в виде двух-параметрической функции $M(t, \tau)$, где τ – временной интервал между радиочастотными импульсами в методике Solid-Echo; t – время, отсчет которого начинается по прошествии удвоенного времени τ с момента подачи первого радиочастотного импульса, то есть с момента времени, соответствующего максимуму сигнала твердотельного эхо. В подавляющем большинстве случаев, сигналы твердотельного эхо исследованных образцов исходной нефти и выделенных из них фракций, представлялись в виде суммы набора компонент лоренцевой формы и одной компоненты гауссовой формы по следующим формулам:

$$\begin{aligned} M(t, \tau) &= M_a(t, \tau) + M_s(t, \tau), \\ M_a(t, \tau) &= \sum_i M_{ai}(0, \tau) \cdot e^{-\frac{t}{T_{2ai}}}, \\ M_s(t, \tau) &= M_s(0, \tau) \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{T_{2s}}\right)^2\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где $M_a(t, \tau)$ – функция, описывающая поведение жидкофазной части сигнала твердотельного эхо и представляющая собой суперпозицию экспоненциальных

компонент лоренцевой формы; $M_s(t, \tau)$ – функция, описывающая поведение твердотельной компоненты в сигнале твердотельного эхо; $M_{ai}(0, \tau)$ – амплитуда i -ой компоненты лоренцевой формы с временем T_{2ai} поперечной релаксации; $M_s(0, \tau)$ – амплитуда твердотельной компоненты, T_{2s} – время поперечной релаксации твердотельной компоненты. Для некоторых образцов исходной нефти, масел и парафинов твердотельная компонента в сигнале наилучшим способом описывалась с помощью функции Абрагама [11] по формуле:

$$M_s(t, \tau) = M_s(0, \tau) \cdot e^{-\frac{a^2 \cdot t^2}{2}} \cdot \frac{\sin(b \cdot t)}{b \cdot t}. \quad (2)$$

где a и b – параметры внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий. Для твердотельной компоненты сигнала, описываемой функцией Абрагама, в качестве времени T_{2s} поперечной релаксации вводилось время, в течение которого ее амплитуда уменьшалась в e раз.

Определение доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ^1H ЯМР для исследованных образцов осуществлялось путем экстраполирования значений амплитуд $M_s(0, \tau)$ твердотельной компоненты, зарегистрированных при различных временных интервалах τ между РЧ-импульсами в импульсной последовательности Solid-Echo, на время $\tau = 0$ мкс. В ряде случаев такая процедура выполнялась и для значений амплитуд $M_{ai}(0, \tau)$ лоренцевых компонент, которые проявляли зависимость от времени τ . Значение доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР вычислялось по следующим формулам:

$$\begin{aligned} P_s &= \frac{M_s(t=0, \tau=0)}{M(t=0, \tau=0)} \cdot 100\%, \\ P_{ai} &= \frac{M_{ai}(t=0, \tau=0)}{M(t=0, \tau=0)} \cdot 100\%, \\ \sum_i P_{ai} + P_s &= 100\%, \end{aligned} \quad (3)$$

где P_{ai} – доля i -ой лоренцевой компоненты в сигнале ЯМР.

Анализ температурной зависимости доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР для всех исследованных образцов проводился путем ее описания суперпозицией набора функций Ферми. Так, зависимость $P_s(T)$ описывалась уравнением вида:

$$P_s(T) = 100 - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta P_{si}}{\exp\left(-\frac{T - T_{0i}}{w_i^*}\right) + 1}, \quad (4)$$

где ΔP_{si} – изменение доли P_s , обусловленное фазовым переходом i -ой компоненты в составе образца, вследствие нагревания или охлаждения; T_{0i} – средняя температура фазового перехода; w_i^* – параметр, характеризующий температурный диапазон в котором происходит фазовый переход; N – число наблюдаемых фазовых переходов. В уравнении (4) суммирование производится по набору функций Ферми, каждая из которых относится либо к фазовому переходу 1-го рода (кристалл-жидкость) либо к фазовому переходу 2-го рода (стекло-жидкость). По результатам аппроксимации

температурной зависимости доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР образца с помощью уравнения (4) выполнялась идентификация составляющих образца (в частности, n-парафинов) по наблюдаемым фазовым переходам.

Для получения наиболее наглядной интерпретации температурной зависимости доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР исследованных образцов осуществлялось построение температурной зависимости первой производной от функции $P_s(T)$. Так, зависимость $|dP_s(T)/dT|$, которая представляет собой температурный спектр, для всех исследованных образцов можно представить в общем виде:

$$\left| \frac{dP_s(T)}{dT} \right| = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta P_{si}}{w_i^* \cdot \left(\exp\left(-\frac{T-T_{0i}}{w_i^*}\right) + \exp\left(\frac{T-T_{0i}}{w_i^*}\right) + 2 \right)}. \quad (5)$$

В оценке применимости методики Solid-Echo к исследованию многофазных систем, в частности, асфальтенов, использовались возможности классических методик стационарного ЯМР. Производные спектров поглощения ^1H ЯМР образцов асфальтенов регистрировались на аппаратуре стационарного ЯМР путем протяжки частоты радиочастотного поля H_1 при заданном значении амплитуды частотной модуляции. Величина постоянного магнитного поля H_0 оставалась при этом фиксированной. Обработка экспериментальных спектров осуществлялась с помощью метода наименьших квадратов путем аппроксимации экспериментальных точек с помощью функции, представляющей собой сумму производных линий лоренцевой и гауссовой форм.

В качестве вспомогательных методов для доказательства некоторых выводов о структуре и составе асфальтенов использовались данные дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Исследования фазовых изменений асфальтенов проводились на дифференциальном сканирующем калориметре C80 фирмы Setaram (Франция) в температурном диапазоне от 20 до 150°C при скорости сканирования 1 К/мин и массе навески 20 мг. Измерения рентгеновских диффрактограмм асфальтенов производились на дифрактометре ДРОН-3М.

Анализ фрагментарного состава асфальтенов и их фракций осуществлялся на основе данных спектроскопии ^1H ЯМР высокого разрешения. При этом использовался подход [1, 12], основанный на выделении нескольких диапазонов химических сдвигов, характерных для соответствующих групп атомов водорода. Для регистрации спектров ЯМР приготавливались растворы асфальтенов, также как и их фракций, в четыреххлористом углероде (CCl_4) с относительной массовой долей асфальтенов 1%, что при 293 К соответствует концентрации 15.9 г/л. Выбор CCl_4 в качестве растворителя обусловлен тем, что при указанной концентрации он полностью растворял полученные порошки асфальтенов и их фракций. Регистрируемые в работе спектры ЯМР растворов асфальтенов и их фракций характеризовались достаточно высоким разрешением, что позволяло корректно определять фрагментарный состав соответствующих образцов. Спектры ЯМР регистрировались при комнатной температуре на спектрометре ЯМР высокого разрешения "Gemini 2000" фирмы "Varian" с резонансной частотой 300 МГц на ядрах ^1H . Обработка и анализ спектров

ЯМР осуществлялся с помощью программы “Magnetic Resonance Companion” (MestReC) версии 4.9.9.6.

В третьей главе представлены данные по характеризации образцов нефти и их основных фракций на основе анализа характеристик твердотельной компоненты сигнала ЯМР.

Твердотельная компонента в сигнале ЯМР нефти. Предварительно, в поиске наиболее значимых для исследования свойств тяжелой нефти параметров сигнала ЯМР, мы попытались установить их корреляцию с различными физико-химическими характеристиками нефти. Для этих целей использовался набор охарактеризованных образцов нефти с месторождений Татарстана и Вьетнама. Так, в сигнале ЯМР для всего ряда исследованных образцов нефти было установлено наличие твердотельной компоненты. При этом, твердотельная компонента для большинства исследованных образцов нефти удовлетворительно описывалась формой линии Гаусса (см. рис. 1а). Однако, для некоторых образцов нефти форма твердотельной компоненты удовлетворительно описывалась с помощью функции Абрагама (см. рис. 1б).

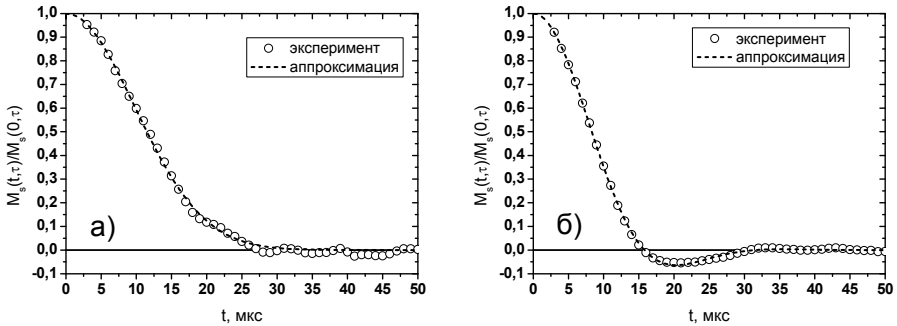
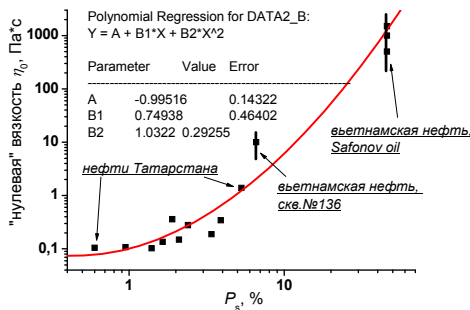


Рис. 1. Характерный вид твердотельной компоненты, описываемой гауссовой (а) или абрагамовой (б) формой с помощью соответствующих уравнений (1) или (2), в сигнале твердотельного эхо ($\tau = 11$ мкс) для нефти.

Рис. 2. Корреляция “нулевой” вязкости η_0 и доли P_s твердотельной компоненты для нефти при комнатной температуре



Для всех исследованных образцов нефти была обнаружена корреляция между “нулевой” вязкостью η_0 и долей P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР (см. рис. 2) при комнатной температуре. Поскольку [13-15] как с ростом концентрации асфальтенов, так и с ростом концентрации парафинов растет вязкость нефти, этот факт позволяет сделать предположение о том, что значение доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ^1H ЯМР нефти взаимосвязано

с содержанием твердотельных образований в тяжелой нефти.

В то же время, попытки установить общие корреляционные зависимости с другими характеристиками нефти, в целом, показали неудовлетворительный результат. Так, было выявлено наличие корреляции между плотностью ρ и долей P_s твердотельной компоненты только для ряда образцов тяжелой нефти с месторождений Татарстана (см. рис. 3а), тогда как соответствующие характеристики для образцов нефти с месторождений Вьетнама проявляли отсутствие подобной корреляции. Дополнительно, было обнаружено (см. рис. 3б) отсутствие однозначной корреляционной зависимости между долей P_s твердотельной компоненты и содержанием асфальтенов в нефти. Все эти факты, указывают на сложную природу твердотельных образований нефти и указывают на необходимость более детального анализа параметров твердотельной компоненты сигнала ЯМР как исходной нефти, так и выделенных из нее составляющих.

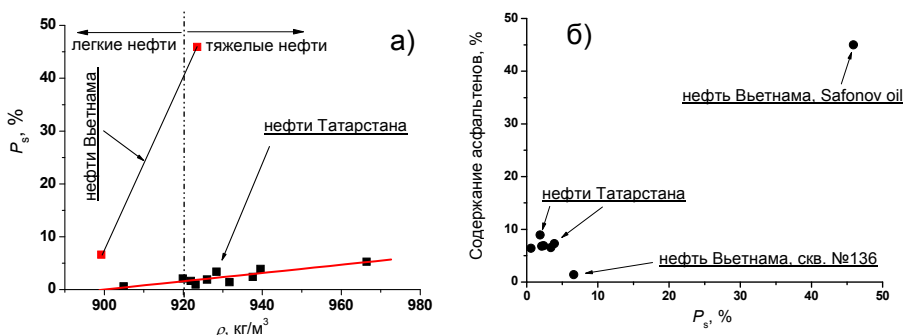


Рис. 3. (а) Корреляция между плотностью ρ и долей P_s твердотельной компоненты для образцов нефти, исследованных при комнатной температуре. Сплошная линия представляет собой корреляционную кривую для образцов нефти с месторождений Татарстана. (б) Корреляция между долей P_s твердотельной компоненты и содержанием асфальтенов в нефти.

Методика определения доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР.

Поскольку существует проблема регистрации твердотельной компоненты сигнала ЯМР, в частности, на аппаратуре импульсного ЯМР, характеризующейся временем парализации τ_p приемного тракта сравнимым с временем T_{2s} поперечной релаксации твердотельной компоненты, дополнительно была изучена возможность использования методики Solid-Echo для получения корректной информации о характеристиках твердотельной компоненты. Необходимость решения такой задачи связана с тем, что недостаточно хорошо изучен вопрос о влиянии тепловых движений на форму сигнала Solid-Echo, а с учетом многообразия мод молекулярных движений и типов исследуемых объектов, включая многофазные, попытки найти какое-то общее решение теоретическим путем представляются неэффективными. Поэтому, допущение [16] о воспроизведении сигналом твердотельного эхо формы сигнала ССИ требует дополнительного экспериментального обоснования, в особенности для многофазных систем. Для этого, на примере асфальтенов, представляющих собой многофазную систему, совместно были проанализированы экспериментальные данные, полученные с помощью методики Solid-Echo и метода стационарного ЯМР. Для проведения анализа

формы сигнала твердотельного эхо в сравнении с формой сигнала спада свободной индукции (ССИ) выполнялась процедура вычисления функции ССИ*, как обратного Фурье-преобразования от первообразной функции формы линии производной спектра поглощения ЯМР.

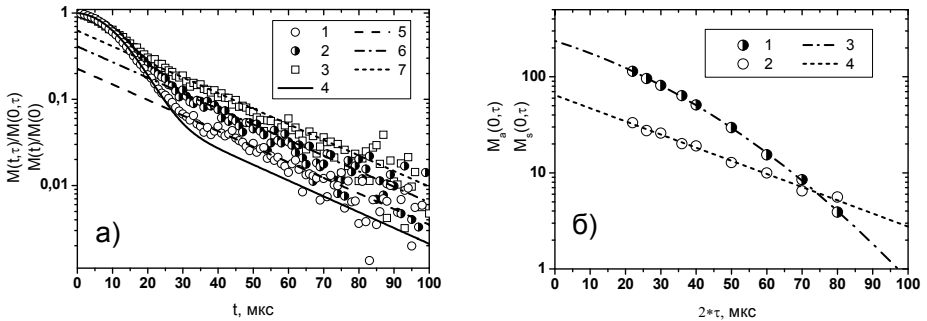


Рис. 4. (а) Нормированные по амплитуде сигналы твердотельного эхо $M(t, \tau)/M(0, \tau)$ для образца асфальтенов нефти А, зарегистрированные при $\tau = 11$ мкс (символы 1), $\tau = 25$ мкс (символы 2) и $\tau = 40$ мкс (символы 3). Сплошной линией 4 изображена функция ССИ* $M(t)/M(0)$ для образца асфальтенов нефти А. Пунктирными линиями 5, 6 и 7 изображены результирующие линии аппроксимации для компонент лоренцевой формы в сигналах твердотельного эхо, зарегистрированных при $\tau = 11$ мкс, $\tau = 25$ мкс и $\tau = 40$ мкс, соответственно. (б) Зависимости амплитуд лоренцевой $M_L(0, \tau)$ и гауссовой $M_G(0, \tau)$ компонент в сигнале твердотельного эхо образца асфальтенов нефти А от времени τ . Пунктирные линии 3 и 4 представляют собой экспериментальных точек для гауссовой (символы 1) и лоренцевой (символы 2) компонент.

Анализ поведения формы сигнала твердотельного эхо (см. рис. 4а) в условиях варьирования временного интервала τ в методике Solid-Echo в сравнении с формой функции ССИ*, вычисленной из данных стационарного ЯМР, позволил предположить, что значения параметров формы сигнала твердотельного эхо, вычисленные путем экстраполяции их величин на нулевое значение времени τ , будут достаточно близки к значениям соответствующих параметров функции формы сигнала ССИ для асфальтенов. В рамках этих рассуждений, представляется возможным решение задачи о нахождении достоверной информации о соотношении твердотельных и жидкофазных компонент в сигнале асфальтенов с помощью методики Solid-Echo, даже при использовании аппаратуры импульсного ЯМР, характеризующейся временем парализации τ_p сравнимым с характерными временами поперечной релаксации этих компонент. Для этого представляется необходимым выполнить процедуру экстраполирования значений амплитуд соответствующих компонент в сигналах твердотельного эхо, измеренных при временах τ отличных от нуля, на значение времени $\tau = 0$ (см. рис. 4б). Основываясь на сравнительном анализе данных импульсного и стационарного ЯМР показано, что наиболее корректная информация о доле P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР может быть получена путем регистрации формы сигнала Solid-Echo при разных значениях τ и последующей экстраполяции извлекаемых из нее параметров на время $\tau = 0$.

Исследование асфальтенов. В связи с тем, что различия релаксационных характеристик твердотельной компоненты для разных образцов нефти обусловлены природой твердотельных образований, в формировании которых важную роль играют наиболее высокомолекулярные соединения нефти, к которым в первую очередь относятся асфальтены, смолы и парафины, был проведен анализ сигнала ЯМР в микросекундном диапазоне времен поперечной релаксации для каждой из этих составляющих нефти в отдельности. В первую очередь были проведены исследования асфальтенов в блоке, поскольку асфальтены характеризуются наибольшей способностью к надмолекулярной организации среди других составляющих нефти.

На примере исследования ядерной магнитной релаксации асфальтенов, выделенных из трех различных образцов нефти, установлена корреляция между параметрами релаксационного затухания и структурно-групповым составом нефти. В частности, было обнаружено, что образцы асфальтенов, выделенные из образцов нефти А и Б, обладающих высоким содержанием асфальтенов и смол, соответственно, характеризуются близкими временами T_{2s} , которые существенно больше значений времени T_{2s} для образца асфальтенов, выделенного из нефти В с высоким содержанием парафинов. Этот факт указывает на то, что асфальтены нефти В по сравнению с асфальтенами, выделенными из нефти А и нефти Б, характеризуются большей плотностью упаковки протон-содержащих твердотельных структур, поскольку при прочих равных условиях увеличение плотности упаковки протонов должно приводить к уменьшению времени поперечной релаксации. Ввиду того, что алифатические и ароматические протоны существенно различаются по плотности упаковки (алифатические характеризуются более высокой плотностью упаковки) была сформулирована следующая гипотеза: время T_{2s} для асфальтенов тем меньше, чем большим оказывается вклад в твердотельную компоненту от протонов алифатических фрагментов, находящихся либо в кристаллическом, либо в застеклованном состояниях.

Показано, что главной характеристикой ядерной магнитной релаксации асфальтенов в блоке является доля P_s , так называемой твердотельной компоненты, которая характеризуется свойственным только твердым телам малым ($\sim 10^{-5}$ сек) временем поперечной релаксации T_{2s} . Можно предположить, что параметр P_s несет в себе информацию о суммарной доле следующих элементов надмолекулярных структур асфальтенов: стопки конденсированных ароматических колец и непосредственно связанные с ними фрагменты алифатических цепей; закристаллизованные и/или застеклованные пакки алифатических фрагментов.

Анализ температурных зависимостей доли P_s (см. рис. 5а) и времени T_{2s} поперечной релаксации твердотельной компоненты сигнала ЯМР асфальтенов показал, что твердотельная компонента для них наблюдается во всем исследованном диапазоне температур, даже при нагревании до $+145^\circ\text{C}$. При этом, в частности, на примере асфальтенов, показана возможность детектирования равновесных фазовых переходов 1-го рода и неравновесных фазовых переходов стекло-жидкость по температурной зависимости доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР. Идентификация фазовых переходов 1-го и 2-го родов осуществляется соответственно по наличию и отсутствию температурного гистерезиса зависимости $P_s(T)$ в исследуемом температурном диапазоне. Путем аппроксимации температурных зависимостей доли P_s твердотельной компоненты для асфальтенов с помощью суперпозиции функций Ферми (4) нами были определены температуры стеклования боковых алифатических цепей

асфальтовых молекул, которые, как оказалось, характеризуются чрезвычайно широким спектром (от -50 до $+90$ °C).

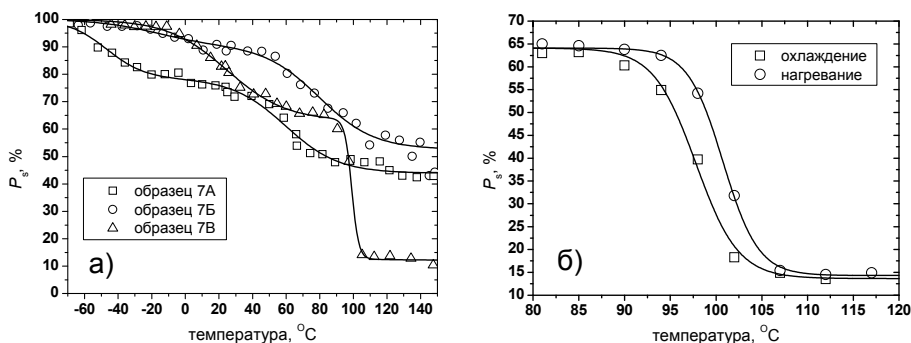


Рис. 5. (а) Температурные зависимости доли P_s твердотельной компоненты, зарегистрированные при нагревании для образцов асфальтенов, выделенных из нефти А, нефти Б и нефти В. (б) Температурные зависимости доли P_s твердотельной компоненты, зарегистрированные при нагревании и охлаждении для образца асфальтенов нефти В. Сплошными линиями представлен результат аппроксимации экспериментальных точек с использованием выражения (4).

Установленный факт (см. рис. 5б) наличия гистерезиса зависимости $P_s(T)$ для асфальтенов, выделенных из нефти В, в диапазоне температур 90 – 110 °C позволил указать на возможность наличия в этих асфальтенах кристаллической фазы, что было дополнительно подтверждено данными дифференциальной сканирующей калориметрии.

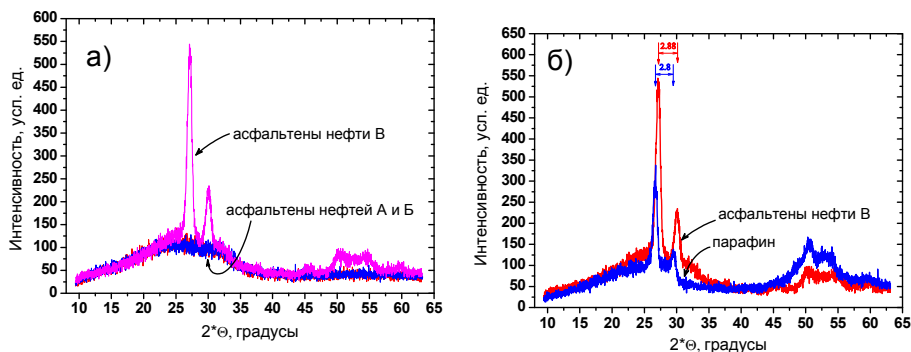


Рис. 6. (а) Рентгеновские диффрактограммы (рентгеноструктурный анализ), зарегистрированные при комнатной температуре (20 °C) для образцов асфальтенов, выделенных из нефти А, нефти Б и нефти В. (б) Сравнение рентгеновских диффрактограмм (рентгеноструктурный анализ) для образца асфальтенов нефти В и смеси парафинов при комнатной температуре (20 °C).

Более того, результаты рентгеноструктурного анализа (см. рис. 6) исследованных образцов асфальтенов в сравнении с парафинами позволили заключить, что эта кристаллическая фаза имеет алифатическое происхождение. Поскольку предположение

о наличии в выделенных асфальтенах примеси парафинов не нашло экспериментального подтверждения, была выдвинута гипотеза о возможности кристаллизации боковых алифатических цепей молекул асфальтенов.

Исследование бензольных и спиртобензольных смол. Поскольку смолы способны к надмолекулярной организации с асфальтенами, на следующем этапе был проведен анализ сигнала ЯМР в микросекундном диапазоне времен поперечной релаксации для смол в блоке. Сигналы твердотельного эхо (см. рис. 7а) для всех исследованных образцов бензольных и спиртобензольных смол содержат компоненту, характеризующуюся временем поперечной релаксации порядка 10 мкс и обусловленную твердотельными образованиями. Анализ релаксационных характеристик твердотельной компоненты сигнала ЯМР смол в блоке в условиях варьирования температуры показал, что смолы формируют некристаллические твердотельные структуры, поскольку характеризуются отсутствием гистерезиса зависимости $P_s(T)$ во всем исследованном диапазоне температур (см. рис. 7б), что позволяет говорить об отсутствии в их составе примеси парафинов. Было установлено, что вне зависимости от особенностей своего состава все исследованные образцы бензольных и спиртобензольных смол при температурах $\geq 145^\circ\text{C}$ находятся в жидком состоянии и характеризуются отсутствием твердотельных образований углеводородов.

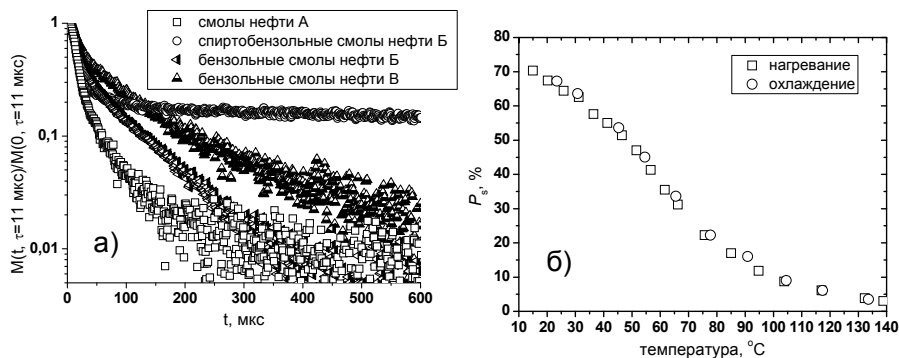


Рис. 7. (а) Форма сигналов твердотельного эхо ($\tau=11$ мкс) для ряда образцов бензольных и спиртобензольных смол при комнатной температуре. (б) Температурные зависимости доли P_s твердотельной компоненты, зарегистрированные при нагревании и охлаждении для смеси бензольных и спиртобензольных смол нефти А.

Исследование масел. На следующем этапе были проведены исследования масел, поскольку они включают в свой состав парафины, которые способны к кристаллизации, в том числе, и в растворах. Наиболее вероятно, что способность высокомолекулярных парафинов к кристаллизации в растворах обуславливает наличие твердотельных образований в маслах. При этом, известно [11], что сигнал поперечной релаксации для кристаллической фазы характеризуется, вследствие упорядоченности структуры, наличием биений и в ряде случаев удовлетворительно описывается с помощью произведения функции Гаусса и функции sinc. Поэтому тот факт, что твердотельная компонента для большинства исследованных образцов масел характеризуется отсутствием биений и удовлетворительно описывается гауссовой формой, ставит под сомнение наличие в маслах кристаллической фазы. Однако, анализ температурных

зависимостей доли P_s твердотельной компоненты для масел показал наличие гистерезиса в диапазоне температур от 20 до 60 °С, который указывает на фазовый переход 1-го рода. Вспоминая о том, что в чистом виде (вне смеси) высокомолекулярные *n*-парафины с числом атомов углерода в молекуле от 18 до 35 испытывают плавление в диапазоне температур от 28 до 75 °С, можно предположить, что наблюдаемый гистерезис зависимости $P_s(T)$ обусловлен фазовыми превращениями *n*-парафинов, находящихся в составе масел. Одним из возможных объяснений отсутствия для твердотельной компоненты масел биений, характерных для кристаллической фазы, является то, что масла содержат в своем составе парафины, характеризующиеся спектром молекулярных масс. Вследствие этого, масла могут содержать в своем составе множество твердотельных образований парафинов, различающихся как по структуре кристаллической решетки, так и по степени упорядоченности молекул. В связи с этим, наблюдаемая твердотельная компонента, представляющая собой суперпозицию сигналов от различных твердотельных образований, может характеризоваться весьма сложной формой, отличной от абрагамовой.

Анализ вклада от плавления *n*-парафинов в зависимость $|dP_s(T)/dT|$ (см. рис. 8) показал, что *n*-парафины, находящиеся в составе различных углеводородных смесей (исходная нефть, выделенные из нее масла и твердые парафины, выделенные из этой же нефти), испытывают плавление в несколько иных температурных диапазонах. Тот факт, что значения средних температур плавления *n*-парафинов в составе исходной нефти и масел существенно ниже такового для твердых парафинов, удовлетворительно согласуется с ожидаемой тенденцией к уменьшению температуры плавления твердых парафинов при их разбавлении жидкими парафинами, входящими в состав исходной нефти и масел. Однако, несмотря на то, что удельное содержание *n*-парафинов в исходной нефти существенно ниже, чем в маслах, средняя температура плавления *n*-парафинов для исходной нефти оказалась выше аналогичной для масел. Наиболее вероятно, что этот экспериментальный факт является следствием особенностей надмолекулярной структуры нефти. В случае, если бы *n*-парафины формировали отдельные кристаллиты и не взаимодействовали с более тугоплавкими твердотельными образованиями, присутствующими в нефти в виде надмолекулярных структур, такого результата нельзя было бы ожидать. Таким образом, можно предположить, что *n*-парафины взаимодействуют с содержащимися в нефти надмолекулярными агрегатами смол и асфальтенов.

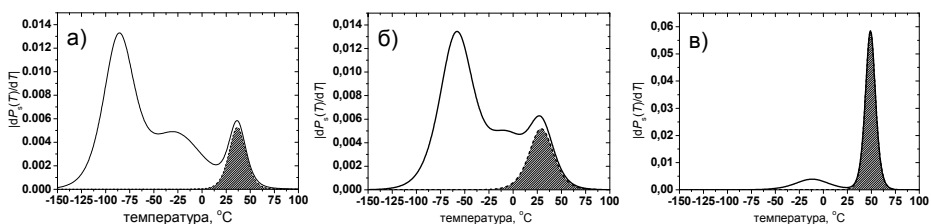


Рис. 8. Нормированные зависимости $|dP_s(T)/dT|$, полученные при нагревании для исходной нефти В (а), выделенных из нее масел (б) и твердых парафинов (в). Заштрихованные области обозначают

вклад от высокомолекулярных н-парафинов.

Несмотря на выявленные различия между н-парафинам в составе исследованных углеводородных систем по температурам фазовых превращений, анализ температурных зависимостей доли P_s твердотельной компоненты с помощью суперпозиции функций Ферми (4) позволяет с высокой точностью определять содержание н-парафинов, в том числе, и в исходной нефти, не подвергая ее предварительной обработке.

Проведенный анализ температурных зависимостей доли P_s твердотельной компоненты для масел позволяет говорить о том, что масла уже при температурах около 60°C преимущественно находятся в расплавленном состоянии, поскольку дают слабо заметный вклад в твердотельную компоненту сигнала ЯМР. Анализ аналогичных зависимостей для бензольных и спиртобензольных смол показывает, что при температурах выше 145°C смолы находятся в расплавленном состоянии и дают вклад лишь в жидкофазную часть сигнала ЯМР. Обсуждая температурные зависимости доли P_s твердотельной компоненты для асфальтенов, следует подчеркнуть, что асфальтены даже при температуре около 150 °C характеризуются наличием твердотельных образований. В результате была установлена удовлетворительная корреляция между содержанием асфальтенов в нефти и долей P_s твердотельной компоненты в сигнале исходной нефти при высокой температуре. Можно утверждать, что надмолекулярная структура нефти при высоких температурах ($T \geq 145$ °C) обусловлена исключительно агрегатами асфальтеновых молекул, из структуры которых исключены молекулы парафинов и смол. Обсуждая практическую значимость этого утверждения, стоит отметить, что на базе такого подхода можно производить оценку содержания асфальтенов в нефти посредством регистрации доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР нефти при температуре (по нашим данным около 150 °C) полного растворения всех фракций нефти за исключением асфальтенов.

Четвертая глава посвящена описанию результатов исследования асфальтенов, выделяемых в различных системах н-алкан/нефть. В настоящей главе представлены результаты исследования н-пентан-, н-гексан- и н-гептан-нерастворимых асфальтенов, полученных по стандартной методике путем осаждения из растворов нефти в н-пентане, н-гексане и н-гептане, а также н-пентан/н-гексан/н-гептан-нерастворимых и н-гептан/н-гексан/н-пентан-нерастворимых фракций асфальтенов, полученных путем последовательной промывки (дробное растворение) н-пентан-нерастворимых асфальтенов в н-гексане и н-гептане, а н-гептан-нерастворимых асфальтенов – в н-гексане и н-пентане, соответственно. Для растворов всех образцов асфальтенов и их фракций в четыреххлористом углероде (CCl_4) проведен сравнительный анализ данных ^1H ЯМР-спектроскопии. Установлено, что массовая доля и фрагментарный состав асфальтенов и их фракций зависят как от состава нефти, так и от способа их получения – осаждение в системе н-алкан/нефть или осаждение в результате последовательной промывки в ряду н-алканов. Полученные экспериментальные факты позволили сформулировать гипотезу, согласно которой процесс осаждения асфальтенов из нефти контролируется не только растворяющей способностью растворителя по отношению к молекулярным компонентам исходной нефти, но и, прежде всего, растворяющей способностью растворителя по отношению к надмолекулярным образованиям асфальтенов, формирующимся непосредственно в системе н-алкан/нефть.

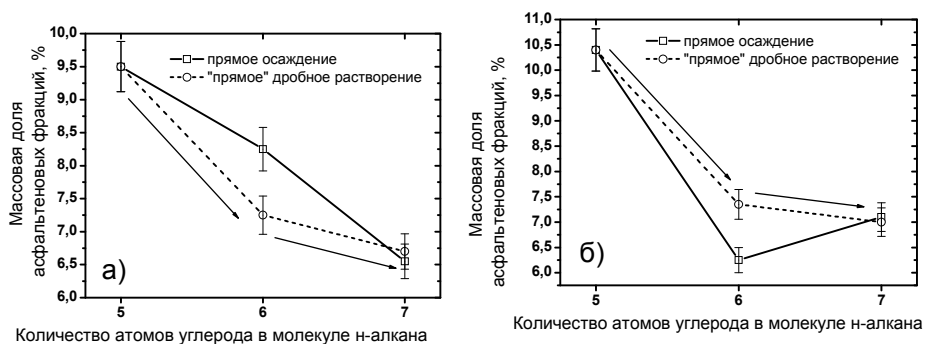


Рис. 9. Массовые доли асфальтенов и их фракций, выделенных методикой прямого осаждения и методикой “прямого” дробного растворения из нефти А (а) и нефти Б (б), в зависимости от количества атомов углерода в молекуле н-алканового растворителя. Стрелками показана последовательность выделения фракций асфальтенов на этапах методики “прямого” дробного растворения.

Методика “прямого” дробного растворения. На первый взгляд обнаруженный факт (см. рис. 9) совпадения массовых долей н-гептан-нерастворимых асфальтенов и н-пентан/н-гексан/н-гептан-нерастворимых фракций асфальтенов, выделенных из одной и той же нефти, можно принять как свидетельство справедливости известного в аналитической химии принципа аддитивности, который заключается в аддитивности свойств частей по отношению к целому. Тогда, опираясь на этот принцип, логично предположить, что н-гептан-нерастворимые асфальтены и н-пентан/н-гексан/н-гептан-нерастворимые фракции асфальтенов, выделенные из одной и той же нефти, должны характеризоваться, кроме равенства массовых долей, и одинаковым химическим составом.

Данные ^1H ЯМР спектроскопии 1%-ных растворов в CCl_4 н-гептан-нерастворимых асфальтенов и н-пентан/н-гексан/н-гептан-нерастворимых фракций асфальтенов, выделенных из одной и той же нефти, показали, что эти образцы существенно различаются по фрагментарному составу. Этот факт ставит под сомнение выполнение принципа аддитивности при осаждении асфальтенов в системе н-алкан/нефть.

Методика “обратного” дробного растворения. Дополнительно, был обнаружен эффект (см. рис. 10) последовательного уменьшения массовой доли асфальтеновых фракций, выделяемых на этапах методики “обратного” дробного растворения, который сравним по величине с аналогичным эффектом для фракций асфальтенов, выделяемых на этапах методики “прямого” дробного растворения. Этот экспериментальный факт является недвусмысленным опровержением справедливости принципа аддитивности применительно к процедуре осаждения асфальтенов из растворов нефти в н-алканах. Действительно, при его выполнении значения массовых долей н-гептан-нерастворимых, н-гептан/н-гексан-нерастворимых и н-гептан/н-гексан/н-пентан-нерастворимых асфальтенов должны были бы совпадать, поскольку растворяющая способность н-алканов уменьшается в ряду н-гептан/н-гексан/н-пентан, а не наоборот.

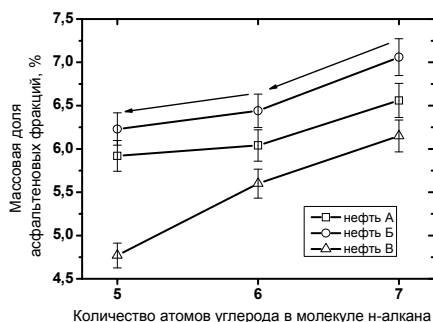


Рис. 10. Массовые доли асфальтеновых фракций, выделенных для трех образцов нефти методикой “обратного” дробного растворения, в зависимости от количества атомов углерода в молекуле n-алканового растворителя. Стрелками указана последовательность выделения фракций асфальтенов на этапах методики “обратного” дробного растворения.

включает в себя такой важный фактор, как формирование надмолекулярных образований асфальтенов непосредственно в системе растворитель/нефть. В этом случае, если говорить о качестве растворителя, то его следует относить не столько к молекулярным компонентам нефти, сколько к надмолекулярным образованиям, формирующимся непосредственно в процессе растворения нефти в том или ином растворителе. Следовательно, в каждой конкретной коллоидной системе растворитель/нефть формируются и затем выпадают в осадок специфические только для нее надмолекулярные образования асфальтенов, в общем случае отличные и от тех, что существуют в исходной нефти. В рамках такой гипотезы количество надмолекулярных образований асфальтенов, осаждающихся в виде нерастворимого осадка, и их молекулярный состав, будут определяться не только свойствами и составом исходной нефти, но и специфическими свойствами конкретной коллоидной системы растворитель/нефть, что хорошо согласуется с полученным комплексом экспериментальных данных.

ВЫВОДЫ:

1. На примере исследования широкого набора образцов нефти показано, что для большинства из них в сигнале ^1H ЯМР обнаруживается компонента с временем поперечной релаксации, характерным для твердотельных образований. Установлено, что значение доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР коррелирует со значением, так называемой, “нулевой” вязкости η_0 (динамическая вязкость, приведенная к нулевой скорости смещения) для всех исследованных образцов тяжелой нефти.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных результатов, полученных в условиях варьирования числа атомов углерода в молекуле растворителя, что равносильно изменению качества растворителя, свидетельствует о явном невыполнении в системах n-алкан/нефть принципа аддитивности в механизме разделения компонент нефти на растворимую и нерастворимую части. Из этого следует вывод об ограниченности существующей модели осаждения асфальтенов в системах n-алкан/нефть в виде агрегатов, предопределяемых структурой исходной нефти. Уместно допустить, что процесс выделения асфальтенового осадка

2. На основе исследования температурных зависимостей доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ЯМР для образцов исходной нефти и выделенных из них асфальтенов, смол и масел показано, что в зависимости от температуры твердотельная компонента в сигнале ЯМР нефти может быть обусловлена как асфальтенами и смолами, так и кристаллической фазой парафинов. Установлено, что для каждой из указанных фракций нефти характерен свой температурный диапазон существования твердотельной компоненты в сигнале ЯМР, что дает возможность из анализа температурной зависимости доли P_s получать количественную информацию о содержании в нефти асфальтенов, смол и парафинов. Показано, что одним из оптимальных способов анализа температурных зависимостей доли P_s является их представление в виде суперпозиции функций Ферми.
3. На примере исследования асфальтенов, выделенных из трех образцов нефти, существенно различающихся по содержанию асфальтенов, смол и парафинов, экспериментально установлено, что массовая доля, а также фрагментарный состав асфальтенов и их фракций, зависят не только от исходного состава нефти, но и от способа их получения – осаждение в системе н-алкан/нефть или осаждение в результате последовательной промывки в ряду н-алканов, что свидетельствует о невыполнении в системах н-алкан/нефть принципа аддитивности в механизме разделения компонент нефти на растворимую и нерастворимую части.
4. На базе полученных экспериментальных данных сформулирована гипотеза, согласно которой процесс осаждения асфальтенов из нефти контролируется не только растворяющей способностью растворителя по отношению к молекулярным компонентам исходной нефти, но и, прежде всего, растворяющей способностью растворителя по отношению к надмолекулярным образованиям асфальтенов, формирующимся непосредственно в системе н-алкан/нефть. В связи с этим в каждой конкретной системе растворитель/нефть формируются и затем выпадают в осадок специфические, только для нее, надмолекулярные образования асфальтенов, состав которых в общем случае отличается от тех, что существуют в исходной нефти.
5. На основе развитых в работе подходов к анализу сигнала ЯМР тяжелых нефтей в области малых времен релаксации и его зависимостей от температуры предложены новые методики характеристики нефтепродуктов: “Способ определения содержания парафинов и асфальтенов в нефти” (патент №2333476), “Способ определения содержания жидкофазных и твердотельных компонент в смеси углеводородов” (заявка на изобретение №2008148990, положительное решение о выдаче патента от 26.10.2009) и “Способ определения молекулярно-массового распределения парафинов в смеси углеводородов с помощью метода ядерного магнитного резонанса” (заявка на изобретение №2009144083).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

- [1] **Калабин, Г.А.** Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарев – М.:Химия. –2000. – 410.
- [2] **Bitumens, Asphalts and Tar Sands** / Edited by G.V. Chilingarian, T.F. Yen. Amsterdam; New York : Elsevier Scientific Pub. Co., –1978. –331p.
- [3] **Dickie, J.P.** Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods / J.P. Dickie, T.F. Yen // Anal. Chem., – 1967. – V.39, №14. –P. 1847 – 1852.
- [4] **Spiecker, P.M.** Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation water-in-oil emulsion formation / P.M. Spiecker, K.L. Gawrys, C.B. Trail, P.K. Kilpatrick. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. –2003. – №220. – P.9-27.
- [5] **ASTM D6560-00.** Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products // Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2005. V. 05.03.
- [6] **Hammami, A.** An experimental study of the effect of paraffinic solvents on the onset and bulk precipitation of asphaltenes / Hammami A., Chang-Yen D., Nighswander J.A., Stange E. // Fuel Science & Technology International. –1995. –V. 13, № 9. –P. 1167.
- [7] **Современные методы исследования нефтей** (Справочно-методическое пособие) / Н.Н.Абрютина, В.В.Абушаева, О.А.Арефьев и др. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. –431 с.
- [8] **Aske, N.** Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis : DOKTOR INGENIØR, Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology / Narve Aske. –Trondheim, 2002. –58 p.
- [9] **Powles, J.G.** Double-Pulse Nuclear-Resonance Transients in Solids / J.G. Powles, P. Mansfield // Phys. Letters. –1962. –V.2, №2. –P.58.
- [10] **Powles, J.G.** Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids / J.G. Powles, J.H. Strange // Proc. Phys. Soc. –1963. –V.82, №1. –P.6–15.
- [11] **Абрагам, А.** Ядерный магнетизм / Анатолий Абрагам ; перевод с англ. под ред. Г.В. Скроцкого. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 552с.
- [12] **Ramsey, J.W.** J.W. Ramsey, F.R. McDonald, J.C. Petersen // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. –1967. –V. 6, № 4. –P. 231.
- [13] **Shen, E.Y** Self-association of asphaltenes / E.Y. Shen // Structures and Dynamics of Asphaltenes (ed. by Mullins O.C. and Shen E.Y.) / – N.-Y. : Plenum Press. – 1998. – P. 115.
- [14] **Baltus, R.E.** Characterization of asphaltenes and heavy oils using hydrodynamic property measurements / R.E. Baltus // Structures and Dynamics of Asphaltenes (ed. by O.C. Mullins and E.Y. Shen) / – N.-Y. : Plenum Press. –1998. –P. 303.
- [15] **Lin, M.-S.** A new suspension viscosity model and its application to asphaltene association thermodynamics and structures / M.-S. Lin, J.M. Chaffin, R.R. Davison, C.J. Glover, J.A. Bullin // Structures and Dynamics of Asphaltenes (ed. by O.C. Mullins and E.Y. Shen)/ – N.-Y. : Plenum Press. – 1998. –P. 267.
- [16] **Рябушкин, Д.С.** Исследование медленных молекулярных движений по форме солид-эха / Д.С. Рябушкин, Н.А Сергеев.// Известия Высших Учебных Заведений, Физика. –1984. –№ 12, –С.3–7.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Шкалик, Н.В.** Доля сигнала ЯМР протонов твердой фазы нефти и ее корреляция с вязкостью [Текст] / Н.В. Шкалик, В.Д. Скирда, Р.В. Архипов // Сбор. стат. XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Уфа, 2006. – Вып. 13. – Ч. 2. – С. 438–441.
2. **Шкалик, Н.В.** ЯМР спектроскопия на ядрах ^1H асфальтенов, растворенных в CCl_4 [Текст] / Н.В. Шкалик, В.Д. Скирда, Э.А. Автономова, С.С. Морякова // Сбор. стат. XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Уфа, 2006. – Вып. 13. – Ч. 2. – С. 434–437.
3. **Shkalikov, N.V.** Solid-like component in the spin-spin NMR-relaxation of heavy oils [Text] / N.V. Shkalikov, V.D. Skirda, R.V. Archipov // Proceedings of X International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application: New Aspects of Magnetic Resonance Application”. – Kazan, 2006. – 31 October - 3 November. – P. 52–55.
4. **Shkalikov, N.V.** Solid-like component in the spin-spin NMR-relaxation of heavy oils [Text] / N.V. Shkalikov, V.D. Skirda, R.V. Archipov // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. – 2006. – V. 8, № 1. – P. 38–42.
5. **Shkalikov, N.V.** Part P_s of solid component in the ^1H NMR signal as a new oil characteristic [Text] / N.V. Shkalikov, V.D. Skirda // Proceedings of XI International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application: New Aspects of Magnetic Resonance Application”. – Kazan, 2007. – 23–28 September. – P. 176–177.
6. **Шкалик, Н.В.** ^1H ЯМР спектроскопия асфальтено-смолистых фракций нефти, полученных дробным растворением [Текст] / Н.В. Шкалик, Э.А. Автономова, В.Д. Скирда // Сборник статей XIV Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем”. Электронный журнал <http://www.ksu.ru/sdms/sdms.htm> – Яльчик, 2007. Выпуск № 1. – С. 639–642.
7. **Шкалик, Н.В.** Нефтяные асфальтены с точки зрения ЯМР релаксации [Текст] / Н.В. Шкалик, В.Д. Скирда // Материалы 4-ой зимней молодежной школы конференции “Магнитный резонанс и его приложения”. – Санкт-Петербург, 2007. – 3–7 декабря. – С. 86–88.
8. **Шкалик, Н.В.** Исследование методом ЯМР релаксации твердотельных образований нефти [Текст] / Н.В. Шкалик, Т.Н. Юсупова, И.В. Николин, В.Д. Скирда // Бутлеровские сообщения. – 2007. – Т. 12, № 7. – С. 30–36.
9. **Shkalikov, N.V.** The characterization of asphaltenes by ^1H NMR relaxation method: microsecond range of spin-spin relaxation times [Text] / N.V. Shkalikov, Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, V.D. Skirda // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. – 2008. – V. 10, № 1. – P. 11–19.
10. **Пат. 2333476 РФ, МПК⁸ G01N 24/08.** Способ определения содержания парафинов и асфальтенов в нефти [Текст] / Николин И.В. (RU), Сафонов С.С. (RU), Скирда В.Д. (RU), Шкалик Н.В. (RU); заявитель и патентообладатель Шлюмберже Текнолоджи Б.В. (NL) – № 2006146961/28; заявл. 28.12.2006; опубл. 10.09.2008, Бюл. № 25; приоритет 28.12.2006.
11. **Шкалик, Н.В.** Возможности исследования методом ЯМР структурно-динамической организации асфальтенов в блоке [Текст] / Н.В. Шкалик, В.Д. Скирда // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия физико-математические науки. – Казань: Казанский государственный университет. – 2009. – Т. 151, кн. 3. – С. 41–51.

12. **Шкаликов, Н.В.** Особенности осаждения асфальтенов в системах н-алкан/нефть [Текст] / Н.В. Шкаликов, С.Г. Васильев, В.Д. Скирда // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 1. – С. 120–128.
13. **Шкаликов, Н.В.** Исследование н-парафинов в составе нефти методом ядерного магнитного резонанса [Текст] / Н.В. Шкаликов, В.Д. Скирда, И.В. Николин, С.С. Сафонов // Георесурсы. – 2010. – Т. 34, № 2. [в печати]
14. **Шкаликов, Н.В.** Исследование асфальтенов в нефти методом ЯМР релаксации [Текст] / Н.В. Шкаликов, В.Д. Скирда, Т.Н. Юсупова, И.В. Николин // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т. 16, № 5. [в печати]
15. **Заявка 2008148990 Российская Федерация, МПК⁸ G01N 24/08.** Способ определения содержания жидкофазных и твердотельных компонент в смеси углеводородов [Текст] / Николин И.В. (RU), Шкаликов Н.В. (RU), Скирда В.Д. (RU); заявитель Шлومберже Текнолоджи Б.В. (NL); заявл. 12.12.2008; приоритет 12.12.2008. (положительное решение о выдаче патента от 26.10.2009)
16. **Заявка 2009144083 Российская Федерация, МПК⁸ G01N 24/08.** Способ определения молекулярно-массового распределения парафинов в смеси углеводородов с помощью метода ядерного магнитного резонанса [Текст] / Шкаликов Н.В. (RU), Скирда В.Д. (RU); заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина” (RU); заявл. 27.11.2009; приоритет 27.11.2009.

Автор выражает благодарность:

- научному руководителю, заведующему кафедрой физики молекулярных систем КГУ, проф. Скирде Владимиру Дмитриевичу за продуктивные дискуссии и обсуждение результатов исследований, за помощь, поддержку и внимание, оказанные за время научной деятельности на кафедре физики молекулярных систем КГУ;
- коллективу кафедры физики молекулярных систем КГУ за искреннюю поддержку и помощь во время подготовки материалов диссертации;
- фирме “Schlumberger” (проект GAP № RUP 1331), Фонду содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (государственный контракт № 6207р/8552), Инвестиционно-венчурному фонду республики Татарстан (договор целевого финансирования № 18/12), Фонду поддержки научных ведущих школ при президенте РФ (проекты ПВНШ-108) и ФЦКП ФХИ КГУ за финансовую поддержку, оказанную на разных этапах работы.